

Ajuste de curvas de propiedades de crudos: nueva metodología e implementación en el módulo CrudeExpert

Fitting crude oil property curves: new methodology and implementation into the CrudeExpert program

Giovanni Morales^{1*}; Cesar Mahecha²; Gustavo Navas²

¹Grupo de Ingeniería de Procesos y Sistemas Inteligentes, Departamento de Ingeniería, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Cra. 4 # 22-61, A.A. 34185, Bogotá, Colombia.

²Instituto Colombiano del Petróleo, ICP-ECOPETROL, A.A.4185, Km. 7 vía Piedecuesta, Colombia.

*giovanni.moralesm@utadeo.edu.co

Fecha Recepción: 20 de febrero de 2012

Fecha Aceptación: 30 de agosto de 2012

Resumen

La predicción de propiedades de mezcla y recorte de crudos a partir de los datos de laboratorio consignados en los reportes denominados *assays* es una importante actividad para la planeación de la producción en las refinerías. En los *assays* de crudos se reportan las propiedades promedio discontinuas de los compuestos destilados en el respectivo intervalo de temperaturas. Estos intervalos experimentales difieren de los obtenidos en operación industrial. De acuerdo a esto, se hace necesaria la implementación de un procedimiento matemático de ajuste de curvas para la representación continua de las propiedades de los crudos. En el presente trabajo se propone una nueva metodología para el ajuste de curvas continuas basada en la ecuación de Riazi para la curva TBP, la interpolación por trazadores cúbicos y la validación por medio de la ecuación de Kay. Esta nueva metodología fue programada en un módulo de VBA-Excel® denominado CrudeExpert el cual procesa la información de los *assays* de crudos y evalúa las propiedades en mezcla y recorte. La metodología fue aplicada a los *assays* de los crudos Castilla Coveñas Blend, South Blend y Caño Limón de ECOPETROL S.A. con resultados satisfactorios en la reproducción de los datos experimentales para las propiedades densidad, contenido de azufre, punto de llama y carbón Conradson. Los resultados obtenidos con CrudeExpert para recorte y mezcla con los anteriores crudos en intervalos diferentes a los reportados en sus *assays* fueron validados con el paquete comercial CrudeManager LE.

Palabras clave: *destilación, mezcla, petróleo, densidad, contenido de azufre, punto de llama.*

Abstract

Prediction of properties for crude oil blending and distillation is an important activity for refinery planning. Crude fraction properties are measured at laboratory at standard cut temperatures and reported in the so called *assays*. Owing to the standard cut temperatures differ from the industrial ones, it is required a mathematical procedure to represent the discrete *assays*' data as continuous functions. Herein, we present a new methodology based on the Riazi's equation for TBP curve, the cubic spline interpolation and the Kay's equation. This new methodology was codified in a VBA-Excel® based program called CrudeExpert which processes *assays*' data and evaluates properties for blending and distillation of crudes. The methodology was carried out using the crude *assays* for Castilla Coveñas Blend, South Blend and Caño Limón from ECOPETROL S.A. with successful results for the reproduction of experimental values for density, sulfur content, flash point and carbon residue (Conradson). Likewise, results from CrudeExpert for blending and distillation of the preceding crudes at different cut temperatures were validated with the commercial CrudeManager LE package.

Keywords: *distillation, blending, petroleum, density, sulfur content, flash point.*

Introducción

La predicción de propiedades resultantes de la mezcla y la destilación (recorte) de crudos y sus fracciones es una importante actividad para la planeación y la operación en las refinerías [1,2,3]. Esto se debe a que cerca a. 90% de los costos de insumos corresponden a la selección de la mezcla de crudos con propiedades óptimas para su procesamiento [4]. Las propiedades (e.g. densidad, contenido de azufre y viscosidad entre otras) de los crudos del petróleo y sus diferentes fracciones medidas en laboratorio son reportadas en los informes denominados assays; en la Tabla 1 se presenta el assay para el crudo Caño Limón de ECOPETROL. Estos assays contienen información resultante de diferentes análisis estándar de los destilados obtenidos por el procedimiento TBP

(ASTM D 2892) [5,6]. Los datos estimados para las propiedades de cada corte corresponden a valores promedio para los compuestos en el respectivo intervalo de temperaturas (Tabla 1). De acuerdo a lo anterior, los assays presentan una imagen discontinua de la variación de las propiedades de los crudos sobre el intervalo total de destilación del crudo (Figura 1). La información de los assays tiene poco uso directo ya que en el laboratorio se obtienen cortes o destilados con intervalos de ebullición que no coinciden con los intervalos obtenidos en las torres de destilación industriales [7]. La representación continua de la información de los assays permite la estimación teórica de propiedades resultantes de la mezcla y el recorte de crudos en las refinerías con el objetivo de explorar diferentes modos de operación industrial y seleccionar los escenarios con las mayores ganancias económicas.

Tabla 1. Assay para el crudo Caño Limón.

ANALISIS	Crudo	Nafta	kerosene	Aceite liviano	ACPM Liviano	ACPM Medio	ACPM Pesado	Crudo reducido	Fondo
	T(°C)	152-199	199-249	249-315	371-427	427-482	482-540	371,1+	540+
API 15,6°C	29,1	51,1	43,5	36,8	26,5	23,6	19,5	15,3	5,2
Azufre (%p)	0,504	<0,015	0,025	0,170	0,547	0,635	0,826	0,875	1,260
RCC (%p)	5,241				<0,1	<0,1	0,96	10,716	29,941
RVP (Pa)	8961	3860							
Pto. Fluides (°C)	-3		<-30	-18	30	42	56	27	105
Ins n-C7 (%p)	3,49				0,038	0,024	0,073	9,21	19,78
Ins n-C5 (%p)									
Factor K (UOP)	11,94	11,97	11,89	11,91	11,91	11,93			
Índice V50	20,62		4,34	10,82	22,23	26,04	31,13	35,30	49,50
Cenizas (%p)	0,012							0,201	

Las curvas continuas basadas en los datos de assay pueden ser obtenidas por diferentes procedimientos. Riazi en 1989 [8] propuso una función de densidad de probabilidad para representar las propiedades punto de ebullición, gravedad específica, índice de refracción y peso molecular. Con la predicción de las anteriores propiedades y el uso de correlaciones para las faltantes, Riazi afirma que es posible caracterizar los crudos del petróleo [8,9]. Sin embargo, el método sugerido por Riazi presenta las desventajas de desaprovechar una gran cantidad de información experimental consignada en los assays y los

errores asociados al uso de correlaciones para la estimación de propiedades. De un modo más sencillo, las curvas de propiedades pueden ser correlacionadas por medio de polinomios. Maples en 1997 [10] aplicó regresión lineal utilizando el punto medio de rendimiento volumétrico en cada corte. Esta metodología puede incurrir en diferentes errores de predicción debido a oscilaciones de los polinomios y tendencias de extrapolación que pueden ocultar el verdadero comportamiento de las propiedades. De otro lado, Naji en 2006 [11] aplicó trazadores cúbicos para representar las funciones de probabilidad y analizar las propiedades PVT

de mezclas de hidrocarburos. La metodología de Naji [11] presenta las mismas limitaciones que la metodología propuesta por Riazi [9]. En el presente trabajo se propone el uso de trazadores cúbicos para alcanzar una buena representación de las tendencias de las propiedades y utilizar todos los

datos de importancia consignados en los assays de crudos. La nueva metodología es programada en un módulo en ambiente VBA-Excel® denominado CrudeExpert cuyos resultados son comparados con el software comercial CrudeManager® de Spiral.

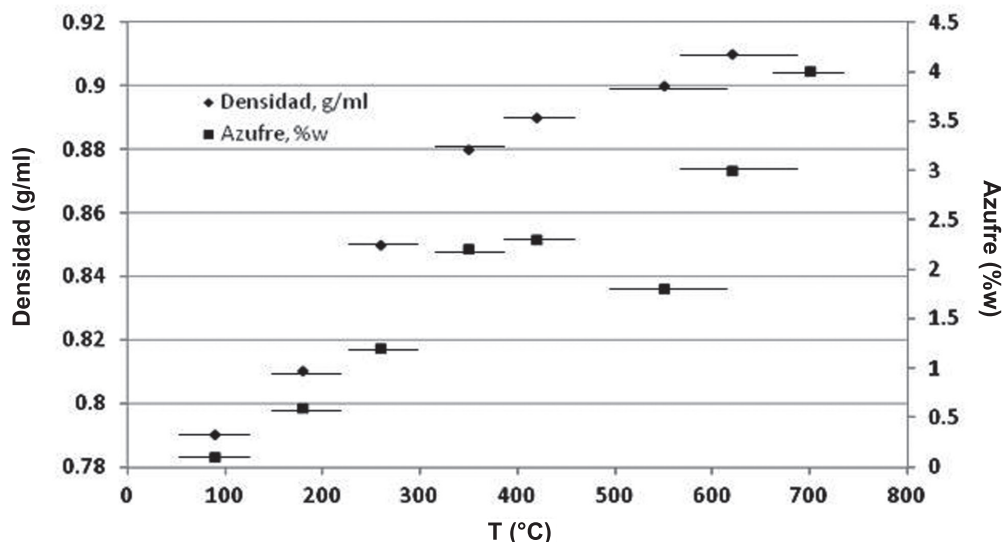


Figura 1. Datos reportados en los assays de crudos.

Parte Experimental

El método para obtener curvas continuas propuesto en la presente investigación se basa en la correlación de los puntos de ebullición (curva TBP: x rendimiento acumulado, T temperatura de ebullición) por medio de la (ecuación de Riazi 1) (donde T_0 , m y b son parámetros calculados a través de regresión lineal), la cual ha mostrado buen desempeño para una gran variedad de crudos [5,9,12] y en un procedimiento iterativo que utiliza interpolación por trazadores cúbicos para las demás propiedades, $P(x)$, reportadas en los assays. En este procedimiento iterativo, en la Figura 2, se asigna inicialmente un conjunto de puntos de temperatura representativos, T_i (tomado como el punto medio del intervalo, ABP), para obtener las $P(x)$ a partir de los valores experimentales P , los intervalos experimentales $[T_1, T_2]$, la curva TBP y el ajuste por trazadores cúbicos. Las curvas $P(x)$ obtenidas son validadas por medio de la forma integral de la ecuación de Kay (2); las curvas continuas deben generar, con

el uso de la Ecuación 2, los valores experimentales del assay en los intervalos $[T_1, T_2]$ y con una tolerancia determinada (Tol) dependiendo de la propiedad en turno. Si las curvas $P(x)$ distan de representar las propiedades del crudo en consideración se debe seguir el ciclo iterativo y actualizar la curva $P(x)$ utilizando un nuevo conjunto de temperaturas, T_i , corregido según un método numérico de solución de ecuaciones no lineales (Figura 2). El ciclo finaliza cuando los datos de recorte predichos con las curvas continuas reproducen los valores reportados en los assays para cada propiedad e intervalos de temperaturas (Tabla 1, Figura 1).

$$\ln\left(\frac{T-T_0}{T_0}\right) = m * \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right) + b \quad (1)$$

$$P_{exp}^{[T_1, T_2]} = \frac{1}{(x(T_1) - x(T_2))} \int_{x(T_2)}^{x(T_1)} P(x) dx \quad (2)$$

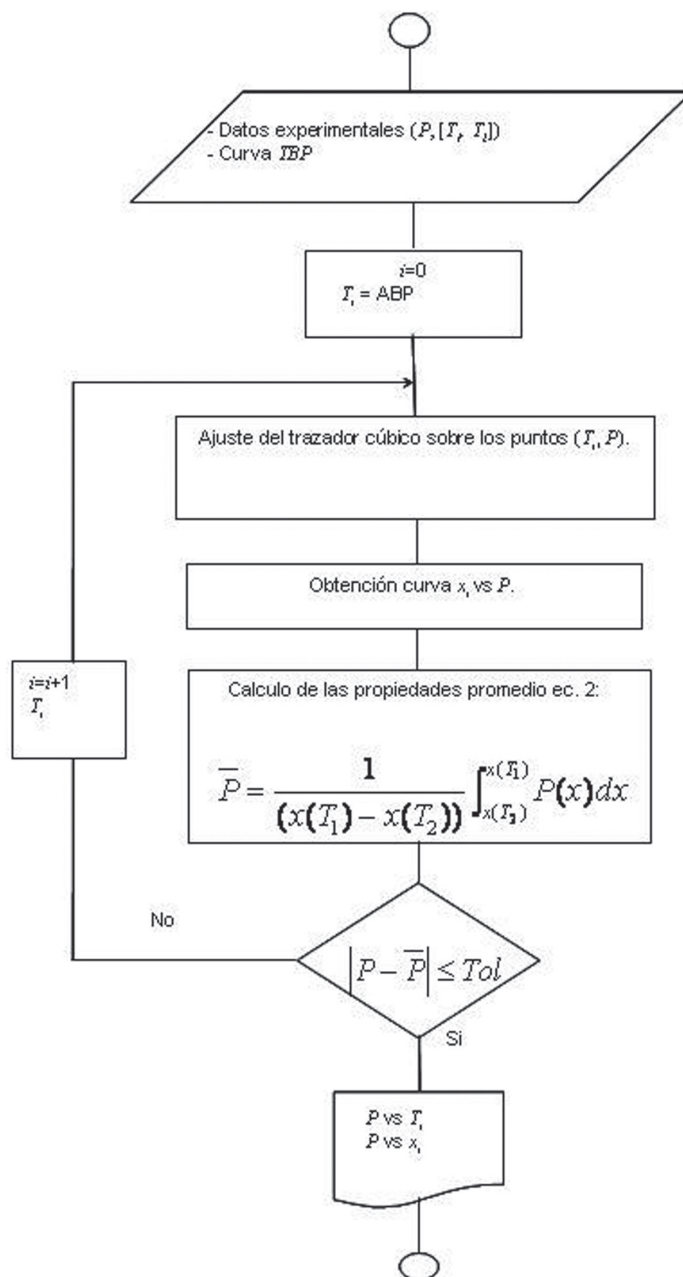


Figura 2. Diagrama de flujo para el ajuste de una propiedad por trazadores cúbicos.

La nueva metodología que envuelve la interpolación por trazadores cúbicos y la ley de Kay (2) fue codificada en VBA-Excel® en un módulo denominado CrudeExpert; este módulo cuenta con derechos de soporte lógico en la oficina nacional de registro [13]. Para la manipulación computacional, las curvas continuas se discretizan en pequeños intervalos de temperatura denominados minicortes, los cuales varían entre 2 y 10°C. El concepto de minicorte

facilita la evaluación de la integral en la Ecuación 2 y de las propiedades resultantes de la mezcla y el recorte de crudos. CrudeExpert cuenta con 9 hojas base para la introducción de datos (“Crudes” y “Properties”), los cálculos de mezcla y ajuste (“MC Blending”, “Recutting”, “FitTBP” y “FitProp”), el almacenamiento de minicortes (“MiniCuts”) y la presentación de resultados (“Graph_Properties” y “Multigraph_Properties”). La hoja “Crudes” contiene los assays experimentales de los

crudos; esta hoja es la única vía de entrada de assays de crudos a CrudeExpert (Tabla 2). La finalidad de CrudeExpert es ajustar las curvas de propiedades a partir de los assays, obtener los correspondientes minicortes y evaluar las propiedades de mezcla y recorte de crudos [13]. Para la validación del procedimiento propuesto en esta investigación, las propiedades densidad, contenido de azufre, punto de llama y carbón Conradson reportadas en los assays de los crudos Castilla Coveñas Blend (CCB), South Blend

(SB) y Caño Limón (CL) fueron representadas en minicortes utilizando el módulo CrudeExpert. Los assays de estos crudos fueron tomados de la página web de ECOPETROL [14]. Para el procedimiento con la propiedad punto de llama, la ecuación de Kay, Ecuación 2, fue modificada con la fórmula para el índice de mezcla, $BI(T) = -6,1188 + 2414/(1,8 \cdot T - 12,6)$, donde T es el valor del punto de llama en °C [5]; i.e. en lugar de la propiedad punto de llama, $P(x)$, se utilizó el índice de mezcla, $BI(x)$.

Tabla 2. Tabla de la Hoja “Crudes” de CrudeExpert para ingreso del assay de crudos.

	Start °C	End °C	Yield (vol) %	Yield (peso) %	Density at 15,0°C g/ml	Sulphur (Total) (peso)%p	Carbon Residue (Conradson) (peso)%p	N.N. mgKOH/g
South Blend	IBP	FBP			0,8831	0,72	6,01	0,1
	IBP	60	3,10	2,22	0,6236			
	60	107	4,95	4,13	0,7139			
	107	152	7,96	7,02	0,7542			
	152	199	7,35	6,58	0,7911	0,02		
	199	249	8,37	7,79	0,8221	0,06		
	249	315	12,71	12,31	0,8556	0,29		
	315	371	10,33	10,27	0,8790	0,63		0,1
	371	427	7,26	7,45	0,9059	0,77		
	427	482	10,17	10,55	0,9167	0,82		
	482	550	9,84	10,49	0,9411	1,06	1,4	
	371	FBP	45,24	49,67	0,9707	1,23	11,48	0,11
	550	FBP	17,97	21,19	1,0413	2,06	27,65	

Resultados y Discusión

Las curvas TBP basadas en la ecuación de Riazi (1) para los crudos analizados en el presente trabajo se muestran en la Figura 3. Se aprecia que las curvas TBP siguen un comportamiento creciente en forma de “S” esperado para este tipo de propiedad. Las curvas obtenidas por el procedimiento iterativo con trazadores cúbicos para las propiedades densidad, contenido de azufre, punto de llama y carbón Conradson son mostradas en la Figura 4. Las tendencias obtenidas con las curvas continuas para las propiedades analizadas en este documento (Figura 4) representan el hecho experimental de aumento

en el valor de las propiedades con el aumento en la temperatura de ebullición de la fracción [5]. Es importante mencionar que para el caso de la densidad, la metodología propuesta evita la aparición de arcos anormales u oscilaciones que no representan la tendencia creciente para esta propiedad (Figura 4a); una regresión lineal simple de los datos puede conducir a tendencias decrecientes en la curva de densidad. De otro lado, los trazadores cúbicos también permiten la representación adecuada de los arcos naturales que exhibe la propiedad azufre de ciertos crudos en las fracciones con temperaturas de ebullición intermedias (ACPM y gasóleos) (Figura 4b); el uso de funciones de distribución para el azufre omite

estos arcos naturales y la regresión lineal puede conducir a arcos de magnitudes inadecuadas. Asimismo, la metodología propuesta en este trabajo permite la obtención de una curva continua para la propiedad Carbón Conradson (CR) con zonas horizontales constantes (Figura 4d); la aplicación de las funciones de distribución y la regresión lineal no garantizan la obtención de las zonas constantes para esta propiedad. Las zonas horizontales de 0% de CR son características de fracciones livianas (gasolinas) las cuales no presentan residuos carbonosos en el proceso de ebullición. Las zonas horizontales de 100% de CR son características de fracciones pesadas con gran cantidad de compuestos aromáticos los cuales generan coque en la destilación. La Tabla 3 compara los valores de la densidad

obtenidos en el presente trabajo con los reportados en los assays para las fracciones de los crudos CCB, SB y CL. Según esta tabla, la metodología de los trazadores cúbicos representa con excelente precisión las curvas de los crudos en referencia al predecir los valores experimentales con errores absoluto promedio y máximo de 0,0001 y 0,0014g/ml, respectivamente. Para las otras propiedades el desempeño del método fue similar; azufre: error absoluto promedio de 30ppm y máximo de 50ppm; punto de llama: error absoluto promedio de 0,6°C y máximo de 1,1°C; CR: error absoluto promedio de 0,2% y máximo de 0,6%. Estas desviaciones se encuentran dentro del margen de error permitido para la predicción de estas propiedades [5].

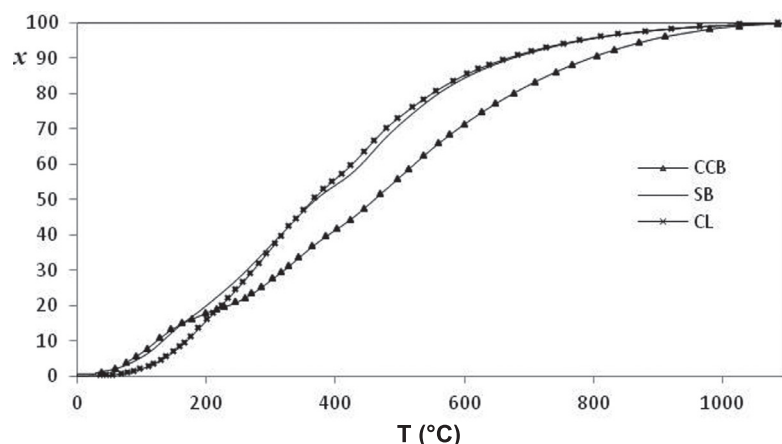


Figura 3. Curvas TBP en peso ajustadas para los crudos CCB, SB y CL.

Tabla 3. Resultados para la predicción de la densidad en los intervalos de temperatura establecidos en los assays.

	CCB		SB		CL	
Corte, °C	D _{exp} , (g/ml)	D _{ajust} , (g/ml)	D _{exp} , (g/ml)	D _{ajust} , (g/ml)	D _{exp} , (g/ml)	D _{ajust} , (g/ml)
IBP - 60	0,6286	0,6287	0,6236	0,6236	0,6369	0,6368
60 - 107	0,7167	0,7167	0,7139	0,7140	0,7036	0,7037
107 - 152	0,7581	0,7581	0,7542	0,7542	0,7404	0,7404
152 - 199	0,7977	0,7976	0,7911	0,7911	0,7746	0,7746
199 - 249	0,8464	0,8464	0,8221	0,8221	0,8083	0,8083
249 - 315	0,8922	0,8922	0,8556	0,8556	0,8401	0,8401
315 - 371	0,9223	0,9223	0,8790	0,8790	0,8688	0,8688
371 - 427	0,9488	0,9488	0,9059	0,9059	0,8950	0,8950
427 - 482	0,9656	0,9656	0,9167	0,9167	0,9117	0,9118
482 - 518	0,9857	0,9858	0,9411	0,9412	0,9367	0,9367
371 - FBP	1,0322	1,0294	0,9707	0,9698	0,9634	0,9620
518 - FBP	1,0674	1,0673	1,0413	1,0412	1,0345	1,0346

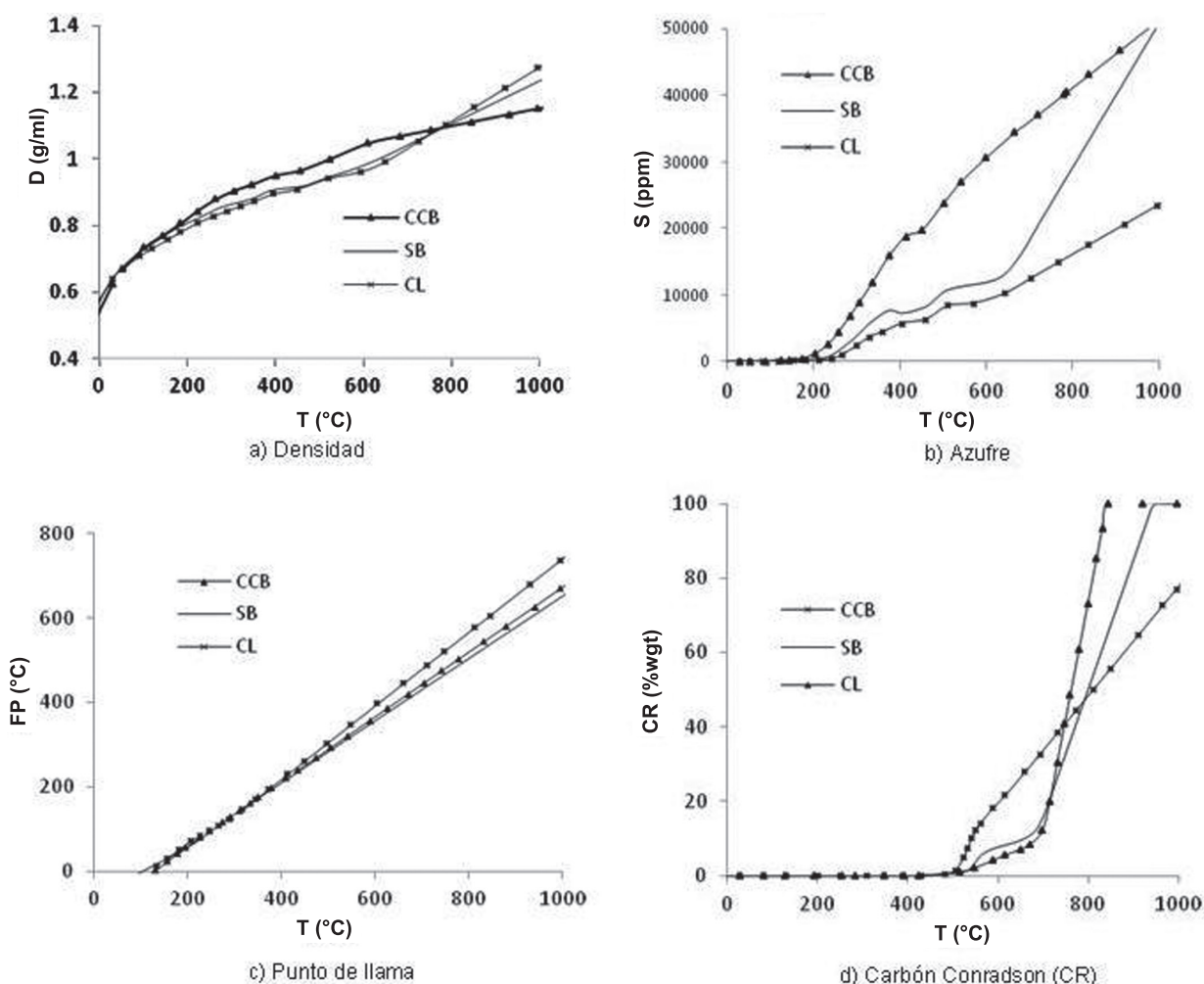


Figura 4. Curvas de propiedades para los crudos CCB, SB y CL.

Intervalos con valores diferentes de temperatura fueron establecidos para la evaluación de propiedades en mezcla y recorte utilizando las curvas continuas de los crudos CCB, SB y CL. Sus resultados fueron comparados con resultados comparados con el software comercial CrudeManager LE de Spiral [15]. Las propiedades resultantes de la mezcla de crudos pueden ser estimadas utilizando la sumatoria de la ecuación de Kay aplicada en las fracciones de los crudos respectivos. La comparación entre los resultados de CrudeExpert (CE) [13] y CrudeManager (CM) [15] para el recorte y la mezcla son mostrados

en las Tablas 4 y 5, respectivamente. De acuerdo a los datos consignados en estas tablas, es posible deducir que los dos programas coinciden en sus predicciones dentro del margen de error esperado para las propiedades analizadas (densidad $\pm 0,014$ g/ml, azufre ± 50 ppm, punto de llama $\pm 2,8^{\circ}\text{C}$, Carbón Conradson $\pm 1\%$) [5]. Lo anterior valida la metodología propuesta en el presente trabajo y el código programado en el módulo CrudeExpert [13] y sugiere el uso de este programa en la evaluación de la operación industrial y la planeación en la industria del petróleo.

Tabla 4. Comparación de resultados para el recorte de crudos.

	CCB			SB		CL	
	Corte, °C	CE	CM	CE	CM	CE	CM
Densidad, (g/ml)	50 - 120	0,7198	0,7231	0,7185	0,7192	0,7085	0,6995
	230 - 380	0,9057	0,9001	0,8635	0,8601	0,8501	0,8520
	320 - 410	0,9320	0,9400	0,8882	0,8890	0,8759	0,8770
Azufre, (ppm)	50 - 120	81	95	46	44	49	65
	230 - 380	9740	10015	4194	4150	2590	2650
	320 - 410	14550	14320	6790	6800	4317	4295
Punto de llama, (°C)	50 - 120	-48,0	-44,4	-12,9	-14,4	-19,4	-20,6
	230 - 380	124,51	126,7	116,8	118,3	121,5	122,2
	320 - 410	178,2	179,4	176,0	174,4	175,3	174,4
CR, (%w)	380 - 500	0,2	0,0	0,4	0,0	0,1	0,0
	520 - 720	15,7	14,9	6,4	5,5	7,8	9,0
	550 - 850	27,8	28,0	15,9	17,0	20,2	19,8

Tabla 5. Comparación de resultados para la mezcla de crudos.

	35% CCB + 65% SB			35% CCB + 65% CL		25% CCB + 25% SB + 50% CL	
	Corte, °C	CE	CM	CE	CM	CE	CM
Densidad, (g/ml)	110 - 200	0,7738	0,7765	0,7664	0,7655	0,7681	0,7700
	180 - 250	0,8207	0,8199	0,8073	0,7999	0,8095	0,8050
	240 - 320	0,8636	0,8665	0,8506	0,8492	0,8510	0,8500
Azufre, (ppm)	110 - 200	169	150	181	190	162	155
	180 - 250	752	784	485	480	477	465
	240 - 320	3904	3890	2871	2900	2815	2860
Punto de llama, (°C)	110 - 200	12,1	11,1	10,6	10,0	12,9	11,7
	180 - 250	63,8	64,0	69,2	66,9	67,8	70,0
	240 - 320	114,6	116,7	114,2	114,4	114,1	115,0
CR, (%w) peso	420 - 560	1,4	0,9	1,1	1,3	1,1	1,1
	480 - 620	4,7	4,9	4,0	3,8	3,8	4,2
	700 - FBP	58,7	57,0	64,0	66,0	62,9	64,0

Conclusiones

La metodología propuesta en la presente investigación permite representar adecuadamente los datos experimentales reportados en los assays de crudos a través de curvas continuas. El ajuste por trazadores cúbicos representa las diferentes tendencias experimentales obtenidas para las propiedades de los cortes o destilados constituyentes de los crudos del petróleo. Los errores obtenidos al aplicar la metodología para

obtener curvas continuas satisfacen los criterios de precisión establecidos para las propiedades estudiadas. Las curvas continuas obtenidas con el módulo CrudeExpert permiten estimar con buena precisión las propiedades de mezcla y recorte de crudos en intervalos de temperatura diferentes a los consignados en los assays. Lo anterior está soportado en la comparación de resultados entre CrudeExpert y el software comercial CrudeManager LE.

Agradecimientos

Los autores agradecen a ECOPETROL por financiar el presente trabajo por medio de los diferentes proyectos administrados y ejecutados por el ICP.

Referencias

- [1] Alhajri I, Elkamel A, Albahri T, Douglas PL. A nonlinear programming model for refinery planning and optimisation with rigorous process models and product quality specifications. *Int. J. Oil, gas and coal Technol*, 2008;1(3):283-307.
- [2] Mouret S, Grossmann I, Pestiaux P. A new Lagrangian decomposition approach applied to the integration of refinery planning and crude-oil scheduling. *Comp. Chem. Eng.* 2011;35(12):2750-66.
- [3] Kelly JD, Mann JL. Crude oil blend scheduling optimization: an application with multimillion dollar benefits – part 1. *Hydrocarbon Processing*, 2003;82(6):47-53.
- [4] Miller J, Forrest J. Modeling crude unit product overlap for better linear program modeling (sitio en Internet). *World Refining*. Disponible en: <http://business.highbeam.com/1561/article-1G1-95599004/modeling-crude-unit-product-overlap-better-linear-program>. Acceso 11 de agosto de 2011.
- [5] Riazi MR. *Characterization and properties of petroleum fractions*. USA: ASTM; 2005.
- [6] Nelson WL. *Petroleum refinery engineering*. 4 ed. USA: McGraw-Hill; 1958.
- [7] Hartmann H. Cutpoint modellisation in business model (sitio en Internet). PQT/Q4. Disponible en: <http://www.eptq.com>. Acceso 11 de agosto de 2011..
- [8] Riazi MR. Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989;28(11):1731-5.
- [9] Riazi MR. A Distribution model for C7+ fractions characterization of petroleum fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997;36(10): 4299-307.
- [10] Maples RE. Linear regression determines crude properties at variable boiling points. *Oil & Gas J.* 1997;95(11):72-3.
- [11] Naji HS. A polynomial fit to the continuous distribution function for C7+ characterization. *Emirates J. Eng. Res.* 2006;11(2):73-9.
- [12] Sánchez S, Ancheyta J, McCaffrey WC. Comparison of probability distribution functions for fitting distillation curves of petroleum. *Energy & Fuels* 2007;21(5):2955-63.
- [13] Morales G, Navas G.; Ecopetrol, titular. *CrudeExpert - Módulo de mezclas y recorte de crudos*. Dirección Nacional de Derechos de Autor, Oficina de Registro, Ministerio Colombiano del Interior y de Justicia. Registro de Soporte Lógico. 2007.
- [14] Ecopetrol, S.A. Base de datos de assays (sitio en Internet). Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/english/contenido.aspx?catID=293&conID=40537>. Acceso noviembre 11 de 2011.
- [15] Spiral Software Limited. *CrudeManager LE* (sitio en Internet). Diponible en: <http://www.spiralsoft.com/CrudeManager.asp>. Acceso marzo 15 de 2011.